

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60143569 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 07 . 85**

(51) Int. Cl

**H01M 4/62**

(21) Application number: **58251003**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(22) Date of filing: **28 . 12 . 83**

(72) Inventor: **NAKAMITSU KAZUHIRO**

**(54) POSITIVE PLATE FOR ALKALINE BATTERY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a positive plate whose strength is improved and life performance is increased by using alkali resistant and conductive fibers as conductive material and cobalt powder as a binder.

**CONSTITUTION:** About 60pts. nickel hydroxide powder containing about 3% of cobalt hydroxide, about 20pts. alkali resistant and conductive fibers serving as conductive material, and 10~30pts. cobalt powder serving as binder are mixed. The mixed powder is

mixed with hydrophilic polymer solution to form paste. The paste is spreaded onto both surfaces of an active material supporter comprising nickel net or porous nickel plate, and they are dried to form a positiv plate for an alkaline battery. Cobalt powder used is prepared by hydrogen reduction of cobalt oxalate. Since the plate uses cobalt powder as a binder, fibers are mutually connected by cobalt and thereby conductive network is formed within the plate. Therefore, active material utilization is improved and strength of the plate is increased.

**COPYRIGHT:** (C)1985,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-143569

⑬ Int.Cl. 4

H 01 M 4/62

識別記号

厅内整理番号

C-2117-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルカリ電池用正極板

⑯ 特 願 昭58-251003

⑰ 出 願 昭58(1983)12月28日

⑱ 発明者 中満 和弘 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑲ 出願人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

⑳ 代理人 井理士 鈴木 彰

## 明 稞 書

## 1. 発明の名称

アルカリ電池用正極板

## 2. 特許請求の範囲

1. 水酸化ニッケル粉末と耐アルカリ性の導電性繊維、例えばニッケル繊維あるいは炭素繊維等と接着剤としてのコバルト粉末とを主体とする混合粉末を、活物質支持体、例えばニッケル網あるいは多孔状ニッケル板等に保持させて成るアルカリ電池用正極板。

2. 前記コバルト粉末がシュウ酸コバルトを水素還元して得たコバルト粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池用正極板。

3. 前記コバルト粉末の添加量が10~30質量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池用正極板。

4. 前記水酸化ニッケル粉末が水酸化コバルトを含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池用正極板。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、水酸化ニッケルを主体とする活物質をニッケル網あるいは多孔状ニッケル板等の活物質支持体に保持させて成るアルカリ電池用正極板の改良に関するもので、導電材として耐アルカリ性の導電性繊維を用い、接着剤としてコバルト粉末を用いることによって極板の強度を著しく向上させて性能の極めてすぐれた正極板を提供することを目的とするものである。

従来、アルカリ電池の正極板の基板としては、ニッケル粉末の焼結体が用いられているが、その多孔度は70~80%程度であり、これ以上に多孔度を上げると、その機械的強度が著しく減少し、したがってその空隙内に正極活物質を充填した場合に、極板の変形、亀裂や活物質の剥離等を招来する欠点があった。また、活物質を充填する場合、通常、減圧充填法とよばれる方法、すなわち減圧ニッケルや減圧ニッケル等の窓の水槽液を基板に減圧充填したのち、アルカリ水溶液で処理し、さらに調節、乾燥するという操作を繰り返す方法が

とられている。しかしながら、一回の操作によつて充填される量は少く、しかも、2回目から充填される量は次第に減少してくるので通常4~10回の操作を繰り返す必要がある。そのため製造工程が複雑で製造コストが高くなるという欠点があつた。

そこで近年、ニッケル網、多孔状ニッケル板や三次元的に連続した構造を有するスponジ状ニッケル多孔体等の活物質支持体に、ペースト状にした正極活物質を直接塗布するものが注目されてきている。

例えば三次元的に連続した構造を有するスponジ状ニッケル多孔体は、その多孔度が90~98%と高く、しかも機械的強度が大きいのでこの多孔体に活物質を充填すると正極板の高容積化を図る事が出来ると共に充填が極めて簡便になり連続工程が可能で経済的にも有利となる。しかしながらこの多孔体の孔径が大きい活物質粒子からの導電性が悪くなるために、性能の良い正極板を得るためににはできる限り孔径の小さいスponジ状ニッケル

- 3 -

コバルト粉末を用いると極板の強度が著しく向上して性能のすぐれた正極板が得られることを見出したことに基づくものである。

以下、本発明の実施例ならびにその効果を詳述する。

本発明による正極板は次のようにして製作した。まず、水酸化コバルトを3%含む粒子径が100μ以下の水酸化ニッケル粉末80部と、導電材としてニッケル板を刃物で切削して製作した太さ約5μ、長さ約50μのニッケル繊維20部と、接着剤としてコバルト粉末、例えばショウ酸コバルトを水素還元して得たコバルト粉末20部との複合粉末を、水性高分子、例えばポリビニルアルコールの水溶液でペースト化した。つづいてこのペーストを、開孔率70%の多孔状ニッケル板の両面に塗布した後、80°Cで1時間乾燥して本発明による正極板Aを得た。

比較のために導電材としてカーボニルニッケル粉末用い接着剤としてコバルト粉末を用いた正極板Bおよび導電材としてニッケル繊維を用いて

- 5 -

多孔体を用いる必要がある。ところが、多孔体の孔径が小さすぎると活物質が充填しにくいために、その充填工程に長時間を要するという欠点がある。

一方、ニッケル網や多孔状ニッケル板等の両面に活物質を接着剤とともに塗布してなる正極板は製造工程が極めて簡便であり、短時間で安価な板を製造することができる。しかしながら、このような正極板は接着剤によってのみ活物質が保持されているので極板の強度が小さく、充放電によって生じる活物質の膨張のために活物質が脱落しやすく極板の寿命が極めて短いという欠点がある。また、極板内の導電性は導電材の接觸によってのみ保たれているので、焼結式正極板やスponジ状ニッケル多孔体を用いた正極板と比較して極板の導電性が悪く、したがって特に高率放電性能が悪いという欠点もある。

本発明は、ニッケル網や多孔状ニッケル板等に活物質を塗布して成る正極板の上記のような欠点を解決すべくなされたものであり、導電材として耐アルカリ性の導電性繊維を用い、接着剤として

- 4 -

接着剤としてポリエチレン粉末を用いた正極板Cを製作した。

これらの正極板1枚と対極として焼結式カドミウム負極板2枚とをナイロン不織布のセパレータを介して密着させて、電解液としてS.G.1.250(20°C)水酸化カリウム水溶液を用いてフラッシュドタイプの電池を製作し、0.1C Aで20時間充電した後、0.2C Aで蓄化第二水銀電極に対して0Vまで放電して活物質利用率を求めた。放電特性の比較を第1図に示す。図から本発明による正極板の放電特性が最もすぐれており、活物質利用率はほぼ100%に達することがわかる。

ここで接着剤としてコバルト粉末をもちいた正極板AおよびBは充電後に極板の硬度が高くなつており、特に本発明による正極板Aの硬度が高く活物質の脱落や剥離は全く見られなかった。

一方、接着剤としてポリエチレン粉末を用いた正極板Cは充電後の活物質の脱落が著しかった。

また、これらの電池を上記の充放電条件で充放電を繰り返した場合の活物質利用率変化を第2

- 6 -

図に示す。図から、本発明による正極板Aを用いた電池の利用の低下が極めて少く、寿命性能も極めてすぐれていることがわかる。

次に本発明による正極板に対するコバルトの添加量を変えた場合の活性質利用率の変化を第3図に示す。図からコバルトの添加量が10%で利用率が80%を越え、コバルトの量が30%で利用率が100%に達している。コバルトの量が多くなると極板の硬度が大きくなるために寿命性能は向上すると考えられるが、エネルギー密度が低下するのでコバルトの添加量は30%以下にすることが望ましいと考えられる。

このように本発明によって極板の性能が著しく向上する理由はつきのように考えられる。

すなわち、接着剤としてポリエチレン粉末等の耐アルカリ性接着性樹脂を用いた場合はその樹脂の接着力によってのみ極板の強度が保たれているので、充放電による活性質の膨張あるいは充電時用の収縮によって活性質が容易に脱落してしまう。

- 7 -

物質粉末の混合やペースト化の際に大きな外力を加える必要があるため、このような粉末は短く切断されることになる。ところが、本発明に用いたニッケル繊維は強度が大きく、混合等の操作において切断されることは極めて少ないと考えられる。また、長さも極めて長いものが得られる。

したがって本発明のように導電材としてニッケル繊維を用いて接着剤としてコバルト粉末を用いるとニッケル繊維同士をコバルトがつなぐ形になって極板内に導電性の網目構造ができるために活性質利用率が高くなり、またその網目構造によって活性質が保護されるために極板の強度が高く寿命性能のすぐれた正極板を得ることができるものと考えられる。

なお、導電材として他の金属繊維や炭素繊維を用いた場合にも、それぞれの導電材の粉末を用いた場合よりもはるかにすぐれた性能の得られることを確認している。

また、本発明で添加したコバルト粉末は接着剤としての働きを持つであり、水酸化ニッケル粒

一方、コバルト粉末を用いた場合には充電時にコバルトが酸化されて水酸化コバルト、さらにオキシ水酸化コバルトに変化する際にその結晶成長によってコバルトの粒子同士が結合すると考えられる。また、水酸化コバルトが生成する際に活性質である水酸化ニッケルとその一部分が固溶体を形成することによっても極板の強度が向上するものと考えられる。さらに、充電時には導電材であるニッケル粉末やニッケル繊維の表面の一部分が水酸化ニッケルに変化すると考えられるために、導電材の表面とコバルトの粒子とが固溶体を形成して極板の強度が向上することも考えられる。この場合に用いる導電材としてはその長さが長いほど極板内の導電性が良好になるため好ましいと考えられる。

カーボニルニッケル粉末の場合も還元状の構造を有しているためその長さは比較的長いものであるが、その還元は球状の粒子の一部分が調結された形状であるので外力によって容易に切断されてしまう。非焼結式正極板を製作する場合には、活

- 8 -

子と一部分固溶体を形成しているがそれは粒子表面のみで形成されていると考えられるため、本発明のコバルトの効果である収縮過電圧を高めて充電効率を向上させるという働きは少なかった。

したがって特に高電圧用いる場合には水酸化ニッケルとしては水酸化コバルトを含んだものを用いることが望ましい。

さらに、用いるコバルト粉末としては、製造過程におけるコバルト粒子の表面酸化が最小になることを目的とする場合には空気中での酸化性の高いシウ酸コバルトを水素還元して得たコバルト粉末を用いることが望ましい。

以上述べたように本発明によると活性質支持体に活性質粉末を直接塗布して成る正極板の性能を著しく向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ本発明による正極板と従来法による正極板との放電特性の比較および寿命性能の比較を示したものであり、第3図は本発明による正極板に対するコバルトの添加量

- 9 -

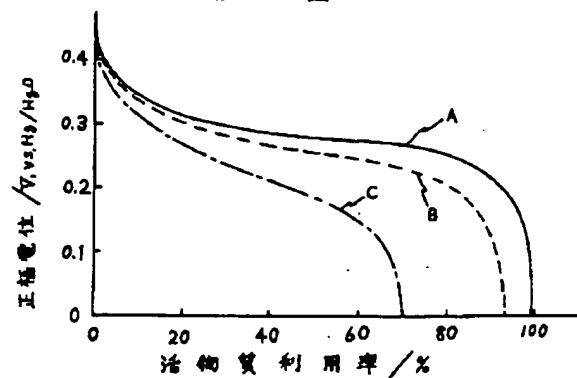
- 10 -

を表えた場合の活物質利用率の変化を示した図である。

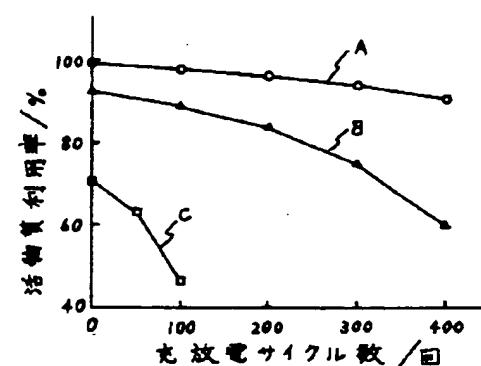
A……本発明品、B、C……従来品

代理人弁理士 鈴木 株式会社

第1図



第2図



第3図

